

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①⑫ **Offenlegungsschrift**  
①⑪ **DE 3439217 A1**

⑤① Int. Cl. 4:  
**C01 G 23/053**

②① Aktenzeichen: P 34 39 217.3  
②② Anmeldetag: 26. 10. 84  
④③ Offenlegungstag: 30. 4. 86

*Beste verfügbare Kopie*

DE 3439217 A1

⑦① Anmelder:  
KRONOS TITAN-GmbH, 5090 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:  
Klein, Edgar, Dr., 5068 Odenthal, DE

**BEST AVAILABLE COPY**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Fällung von Titandioxidhydrat aus einer Titansulfatlösung durch thermische Hydrolyse

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Fällung von Titandioxidhydrat aus einer Titansulfatlösung durch thermische Hydrolyse. Hierbei wird eine geringe Menge einer heißen alkalisch reagierenden wässrigen Lösung von z. B. NaOH vorgelegt und in sie unter definierten Bedingungen ein kleiner erster Teil der Titansulfatlösung zugegeben unter Bildung einer Teillösung. Danach wird diese Teillösung ohne Verzögerung mit dem Rest der Titansulfatlösung vermischt und das Titandioxidhydrat durch thermische Hydrolyse ausgefällt. Wesentlich ist, daß bei der Herstellung der Teillösung zu Beginn gewisse Bereiche im Verhältnis von Zulaufgeschwindigkeit zu  $\text{TiO}_2$ -Menge in der gesamten Titansulfatlösung eingehalten werden. Diese Bereiche werden anhand einer experimentell ermittelten Kurve, die die Abhängigkeit der relativen Keimzahl von diesem Verhältnis wiedergibt, in näher beschriebener Weise bestimmt. Das Volumen des ersten Teils der Titansulfatlösung muß mindestens so groß sein, daß während des Zulaufs dieser Lösung eine vollständige Peptisation des zunächst ausgefallenen Titandioxidhydrats eintritt.

DE 3439217 A1

Verfahren zur Fällung von Titandioxidhydrat aus einer  
Titansulfatlösung durch thermische Hydrolyse

Patentansprüche

1. Verfahren zur Fällung von Titandioxidhydrat aus einer Titansulfat-  
lösung durch thermische Hydrolyse, wobei vor der Hydrolyse die Titan-  
sulfatlösung mit geringen Mengen einer alkalisch reagierenden wässeri-  
gen Lösung einer oder mehrerer Verbindungen aus der Gruppe der Oxide,  
5 Hydroxide, Carbonate und Bicarbonate von Alkalimetallen und von Ammo-  
niak vermischt wird,  
dadurch gekennzeichnet, daß
  - a) die 80 bis 95 °C heiße alkalisch reagierende Lösung in einer Menge  
von 0,2 bis 2,0 Volumenprozent bezogen auf die Titansulfatlösung und  
10 in einer Menge äquivalent zu 0,5 bis 5 g NaOH je kg TiO<sub>2</sub> in der Ti-  
tansulfatlösung vorgelegt wird,
  - b) in diese alkalisch reagierende Lösung unter guter Rührung und unter  
Beachtung bestimmter Bereiche für das als relative Zulaufgeschwindig-  
keit bezeichnete Verhältnis von Zulaufgeschwindigkeit zu TiO<sub>2</sub>-Menge  
15 in der insgesamt eingesetzten Titansulfatlösung ein erster Teil von  
0,5 bis 2 % der Titansulfatlösung ohne Unterbrechung derart zugegeben  
wird, daß
    - die relative Zulaufgeschwindigkeit zu Beginn der Zugabe dieses  
ersten Teils der Titansulfatlösung zwischen der Hälfte und dem  
20 Dreifachen der optimalen relativen Zulaufgeschwindigkeit liegt,
    - wobei die optimale relative Zulaufgeschwindigkeit anhand einer  
experimentell ermittelten Kurve, die die Abhängigkeit der rela-  
tiven Keimzahl von der relativen Zulaufgeschwindigkeit wieder-

gibt, durch denjenigen Abszissenwert abseits des Maximums dieser Kurve in Richtung höherer Werte für die relative Zulaufgeschwindigkeit definiert ist, für den die relative Keimzahl auf der Ordinate das 0,95fache der maximalen relativen Keimzahl beträgt,

- 5       - wobei das Volumen dieses Teils der Titansulfatlösung mindestens so hoch bemessen ist, daß während des Zulaufs dieser Lösung eine vollständige Peptisation des zunächst ausgefallenen Titandioxidhydrats eintritt,
- und wobei ein als "Teillösung" bezeichnetes Gemisch erhalten wird,
- 10       c) die Teillösung ohne Verzögerung mit dem Rest der Titansulfatlösung vermischt und danach
- d) das in der Mischung enthaltene Titandioxid durch thermische Hydrolyse ausgefällt wird.
- 15       2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der vorgelegten alkalisch reagierenden Lösung 0,3 bis 0,7 Volumenprozent bezogen auf die Titansulfatlösung beträgt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der vorgelegten alkalisch reagierenden Lösung äquivalent zu 1 bis 3 g NaOH je kg  $\text{TiO}_2$  in der Titansulfatlösung ist.
- 20       4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Teil der Titansulfatlösung durch Eindampfen auf eine höhere Konzentration gebracht wird, bevor er in die alkalisch reagierende Lösung zugegeben wird.
- 25       5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß von einer Titansulfatlösung ausgegangen wird, die durch Aufschluß von Ilmenit hergestellt ist, einen Titangehalt von 160 bis 200 g/l  $\text{TiO}_2$  aufweist und ein Gewichtsverhältnis von freier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu  $\text{TiO}_2$  von 1,6 bis 2,1 und ein Gewichtsverhältnis von Fe zu  $\text{TiO}_2$  von 0,25 bis 0,40 besitzt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß von einer Titansulfatlösung ausgegangen wird, die durch Aufschluß einer titanhaltigen Schlacke hergestellt ist, einen Titangehalt von 200 bis 235 g/l  $\text{TiO}_2$  aufweist und ein Gewichtsverhältnis von freier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu  $\text{TiO}_2$  von 1,6 bis 2,1 und ein Gewichtsverhältnis von Fe zu  $\text{TiO}_2$  von 0,10 bis 0,20 besitzt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß von einer Titansulfatlösung ausgegangen wird, die einen Titangehalt von 110 bis 150 g/l  $\text{TiO}_2$  aufweist und ein Gewichtsverhältnis von freier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu  $\text{TiO}_2$  von 1,6 bis 2,1 und ein Gewichtsverhältnis von Fe zu  $\text{TiO}_2$  von 0,7 bis 1,1 besitzt.

Verfahren zur Fällung von Titandioxidhydrat aus einer  
Titansulfatlösung durch thermische Hydrolyse

---

Beschreibung

Die Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Fällung von Titandioxidhydrat aus einer Titansulfatlösung durch thermische Hydrolyse, wobei vor der Hydrolyse die Titansulfatlösung mit geringen Mengen einer alkalisch reagierenden wässrigen Lösung einer oder mehrerer Verbindungen aus der Gruppe  
5 der Oxide, Hydroxide, Carbonate und Bicarbonate von Alkalimetallen und von Ammoniak vermischt wird.

Es ist aus der US-PS Reissue 18 854 ein Verfahren zur Herstellung von Titanverbindungen durch hydrolytische Fällung aus Titansulfatlösungen bekannt, bei dem eine bestimmte Menge heißes Wasser vorgelegt und in dieses Wasser  
10 die Titansulfatlösung in geregelter Weise eingeführt wird, wonach das erhaltene Gemisch eine Zeitlang in der Nähe des Kochpunktes oder direkt am Kochpunkt gehalten wird. Beim Mischen der eingeführten Titansulfatlösung mit dem vorgelegten Wasser bilden sich Keime aus kolloidalem Titandioxidhydrat, durch die die Hydrolyse während der anschließenden Erhitzung des  
15 Gemisches entscheidend gefördert wird.

Dieses Verfahren ist weit verbreitet, und man erhält ein Titandioxidhydrat, das beim Glühen ein sehr gutes Pigment liefert. Das Verfahren hat aber einen schwerwiegenden Nachteil. Durch die erforderliche Menge des vorgelegten Wassers tritt beim Vermischen eine erhebliche Verdünnung der Titansulfatlösung ein. Damit die Lösung während der Hydrolyse die richtige Zusammensetzung hat, ist man deshalb gezwungen, vor der Hydrolyse die Titansulfatlösung durch Abdampfen der entsprechenden Wassermenge zu konzentrieren, ehe sie mit dem heißen vorgelegten Wasser vermischt wird. Das Abdampfen

dieser Wassermenge ist mit erheblichen Kosten verbunden. Unterläßt man die Konzentrierung der Titansulfatlösung, dann erfolgt die Hydrolyse unter Bedingungen, die zu einer schlechten Pigmentqualität führen. Darüber hinaus erhält man ein übermäßig verdünntes Hydrolysefiltrat, dessen  
5 Aufarbeitung und Wiederverwendung unwirtschaftlich ist.

Es sind andererseits Verfahren bekannt, bei denen eine solche starke Verdünnung der Titansulfatlösung zu Beginn der Hydrolyse unterbleibt. Bei diesen Verfahren werden die für eine gute Hydrolyse erforderlichen Keime durch Umsetzung von Titansulfat mit alkalisch reagierenden Substanzen  
10 hergestellt.

So wird in der DE-PS 605 859 vorgeschlagen, zu der Titansulfatlösung vor der hydrolytischen Fällung geringe Mengen säurebindender Stoffe, beispielsweise Oxide, Hydroxide oder Carbonate der Alkalimetalle oder des Ammoniaks zuzusetzen und dann die Lösung durch Erwärmen zu hydrolysieren.

15 In der DE-PS 540 863 ist ein weiteres Verfahren beschrieben, bei dem Keime für die Hydrolyse einer Titansulfatlösung getrennt derart hergestellt werden, daß zu einem Teil der zu hydrolysierenden Titansulfatlösung eine alkalisch reagierende Substanz zugegeben wird oder die Titansulfatlösung zu einer abgemessenen Menge der alkalisch reagierenden Substanz derart zuge-  
20 setzt wird, daß das Gemisch anschließend einen bestimmten pH-Wert aufweist. Danach wird das Gemisch eine Zeitlang bei erhöhten Temperaturen gehalten ("gereift"), wobei die Dauer dieser Behandlung und Höhe der Temperatur in starkem Maße vom erreichten pH-Wert abhängen. Ähnliche Verfahren sind in der US-PS 1 758 528 und in der DE-OS 24 35 955 beschrieben. Der fertige  
25 Keim liegt in geflocktem Zustand vor und wird der zu hydrolysierenden Titansulfatlösung zugesetzt.

Diese Verfahren vermeiden zwar eine starke Verdünnung der Titansulfatlösung, haben aber den Nachteil, daß die aus den gefällten Titandioxidhydraten her-  
30 gestellten Pigmente optische Eigenschaften aufweisen, die für manche Anwendungszwecke nicht ausreichen. Der Grund hierfür liegt einerseits in einer

nicht optimalen Korngrößenverteilung im Titandioxidhydrat bzw. in dem aus diesem Titandioxidhydrat durch Glühen hergestellten Pigment und andererseits darin, daß während der Hydrolyse verstärkt Verunreinigungen, z.B. Chrom und Vanadium, in das Titandioxidhydrat eingebaut werden.

- 5 Bei der Suche nach Wegen, die Nachteile der bekannten Verfahren zu vermeiden, wurde festgestellt, daß man auch bei der Verwendung von Keimen, die nicht durch das Verdünnen der Titansulfatlösung mit Wasser, sondern durch Umsetzen von Titansulfat mit alkalisch reagierenden Substanzen erhalten werden, Titandioxidhydrate erhalten kann, die Pigmente liefern,
- 10 deren optische Eigenschaften denjenigen von Pigmenten, deren Titandioxidhydrate nach dem Verfahren gemäß der US-PS Reissue 18 854 hergestellt werden, ebenbürtig sind. Es wurde gefunden, daß es zur Herstellung solcher Titandioxidhydrate nicht genügt, die Titansulfatlösung vor der Hydrolyse lediglich mit geringen Mengen einer alkalisch reagierenden Substanz zu ver-
- 15 mischen oder durch einen solchen Mischvorgang hergestellte Keime einzusetzen, sondern daß darüber hinaus vor und während der Hydrolyse zahlreiche Bedingungen zu beachten sind, die genau aufeinander abgestimmt werden müssen. Es wurde ein neues Verfahren zur Fällung von Titandioxidhydrat aus einer Titansulfatlösung durch thermische Hydrolyse gefunden, wobei vor
- 20 der Hydrolyse die Titansulfatlösung mit geringen Mengen einer alkalisch reagierenden wässrigen Lösung einer oder mehrerer Verbindungen aus der Gruppe der Oxide, Hydroxide, Carbonate und Bicarbonate von Alkalimetallen und von Ammoniak vermischt wird. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß
- a) die 80 bis 95 °C heiße alkalisch reagierende Lösung in einer Menge von
- 25 0,2 bis 2,0 Volumenprozent bezogen auf die Titansulfatlösung und in einer Menge äquivalent zu 0,5 bis 5 g NaOH je kg  $\text{TiO}_2$  in der Titansulfatlösung vorgelegt wird,
- b) in diese alkalisch reagierende Lösung unter guter Rührung und unter Beachtung bestimmter Bereiche für das als relative Zulaufgeschwindigkeit
- 30 keit bezeichnete Verhältnis von Zulaufgeschwindigkeit zu  $\text{TiO}_2$ -Menge in

. 7.

der insgesamt eingesetzten Titansulfatlösung ein erster Teil von 0,5 bis 2 % der Titansulfatlösung ohne Unterbrechung derart zugegeben wird, daß

- 5       - die relative Zulaufgeschwindigkeit zu Beginn der Zugabe dieses ersten Teils der Titansulfatlösung zwischen der Hälfte und dem Dreifachen der optimalen relativen Zulaufgeschwindigkeit liegt,
- 10       - wobei die optimale relative Zulaufgeschwindigkeit anhand einer experimentell ermittelten Kurve, die die Abhängigkeit der relativen Keimzahl von der relativen Zulaufgeschwindigkeit wiedergibt, durch denjenigen Abszissenwert abseits des Maximums dieser Kurve in Richtung höherer Werte für die relative Zulaufgeschwindigkeit definiert ist, für den die relative Keimzahl auf der Ordinate das 0,95fache der maximalen relativen Keimzahl beträgt,
- 15       - wobei das Volumen dieses Teils der Titansulfatlösung mindestens so hoch bemessen ist, daß während des Zulaufs dieser Lösung eine vollständige Peptisation des zunächst ausgefallenen Titandioxidhydrats eintritt,
- 20       - und wobei ein als "Teillösung" bezeichnetes Gemisch erhalten wird,
- 25       c) die Teillösung ohne Verzögerung mit dem Rest der Titansulfatlösung vermischt und danach
- d) das in der Mischung enthaltene Titandioxid durch thermische Hydrolyse ausgefällt wird.

Vorzugsweise beträgt die Menge der vorgelegten alkalisch reagierenden Lösung 0,3 bis 0,7 Volumenprozent bezogen auf die Titansulfatlösung.

- 25       Vorzugsweise ist ferner die Menge der vorgelegten alkalisch reagierenden Lösung äquivalent zu 1 bis 3 g NaOH je kg  $\text{TiO}_2$  in der Titansulfatlösung.



Der erste Teil der Titansulfatlösung kann unverändert in die alkalisch reagierende Lösung zugegeben werden. Es ist nach einer besonderen Ausführungsform der Erfindung aber auch möglich, den ersten Teil der Titansulfatlösung durch Eindampfen auf eine höhere Konzentration zu bringen, bevor er in die alkalisch reagierende Lösung zugegeben wird. Diese Ausführungsform ist dann von Vorteil, wenn von einer Titansulfatlösung mit einem niedrigen  $\text{TiO}_2$ -Gehalt ausgegangen wird. In einer solchen verdünnten Titansulfatlösung kann nämlich unter Umständen bereits vor Zugabe in die alkalisch reagierende Lösung eine vorzeitige Hydrolyse eintreten; dadurch wird die Qualität des erzeugten Titandioxidhydrats beeinträchtigt. Durch das Eindampfen des ersten Teils der Titansulfatlösung wird die Gefahr einer solchen vorzeitigen Hydrolyse vermindert.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann von Titansulfatlösungen unterschiedlicher Art ausgegangen werden, z.B. von solchen Lösungen, die durch Aufschluß verschiedenster titanhaltiger Materialien, wie z.B. Ilmeniten, titanhaltigen Schlacken oder deren Gemischen, hergestellt werden. Sie enthalten in der Regel neben Titansulfat große Mengen Eisen(II)-sulfat und geringere Mengen von Sulfaten anderer Metalle, die aus dem Ausgangsmaterial stammen, wie Magnesium, Aluminium, Vanadium, Chrom.

Es kann aber auch von eisen(II)-sulfatfreien Lösungen ausgegangen werden.

Bei technisch üblichen Verfahren zur Herstellung der Titansulfatlösung wird beispielsweise beim Aufschluß des titanhaltigen Ausgangsmaterials ein Aufschlußkuchen gebildet, dieser Aufschlußkuchen gelöst, die Lösung reduziert, gegebenenfalls Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat abgetrennt und die Lösung, wenn erforderlich, auf die vorgesehene Konzentration eingedampft. Während der Verarbeitung der Titansulfatlösung wird in an sich bekannter Weise durch Zusatz von Klärmitteln eine Klärung vorgenommen. Vor und/oder während der Hydrolyse können Stoffe zugesetzt werden, die die Struktur des Pigmentes (Rutil oder Anatas) beeinflussen.

Der Aufschluß kann auch so durchgeführt werden, daß kein fester Aufschlußkuchen gebildet wird. Entsprechende Verfahren sind unter anderem in den deutschen Offenlegungsschriften 30 30 177 und 30 30 178 beschrieben.

- 5 Es ist wesentlich, daß die Titansulfatlösung vor ihrem Einsatz beim erfindungsgemäßen Verfahren weitgehend frei von Keimen ist, die die Hydrolysegeschwindigkeit beeinflussen.

- 10 Diese Bedingung kann durch geeignete Maßnahmen während des Aufschlusses, beim Lösen des Aufschlußkuchens, bei der Reduktion und/oder der Klärung der Aufschlußlösung erreicht werden. So kann man zum Beispiel beim Lösen des Aufschlußkuchens eine verdünnte Säure einsetzen. Während des Lösens des Aufschlußkuchens sollte die Temperatur möglichst niedrig gehalten und zum Lösen des Aufschlußkuchens nicht mehr Flüssigkeit als nötig verwendet werden. Zur Klärung sollten Klärmittel verwendet werden, die kolloidal  
15 gelöstes Titandioxid ausflocken. Geeignete Verfahren werden z.B. in der GB-PS 473 054 und in den US-Patentschriften 2 413 640 und 2 413 641 beschrieben. Eine sehr gut geeignete Ausgangslösung kann man auch dadurch erhalten, daß man eine in bekannter Weise hergestellte Titansulfatlösung mit polymeren Diethylaminoethylacrylaten oder Polyacrylamiden klärt.

- 20 Ferner darf die Titansulfatlösung vor ihrem Einsatz nicht zu lange bei erhöhten Temperaturen gehalten werden.

- Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird von einer Titansulfatlösung ausgegangen, die durch Aufschluß von Ilmenit hergestellt ist, einen Titangehalt von 160 bis 200 g/l  $\text{TiO}_2$  aufweist und ein Gewichtsver-  
25 hältnis von freier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu  $\text{TiO}_2$  von 1,6 bis 2,1 und ein Gewichtsverhältnis von Fe zu  $\text{TiO}_2$  von 0,25 bis 0,40 besitzt.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird von einer Titansulfatlösung ausgegangen, die durch Aufschluß einer titanhaltigen Schlacke hergestellt ist, einen Titangehalt von 200 bis 235 g/l  $\text{TiO}_2$  aufweist und ein Gewichtsverhältnis von freier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu  $\text{TiO}_2$  von 1,6 bis 2,1 und ein Gewichtsverhältnis von Fe zu  $\text{TiO}_2$  von 0,10 bis 0,20 besitzt.

Noch eine weitere Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß von einer Titansulfatlösung ausgegangen wird, die einen Titangehalt von 110 bis 150 g/l  $\text{TiO}_2$  aufweist und ein Gewichtsverhältnis von freier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu  $\text{TiO}_2$  von 1,6 bis 2,1 und ein Gewichtsverhältnis von Fe zu  $\text{TiO}_2$  von 0,7 bis 1,1 besitzt.

Die letztgenannte Ausführungsform findet Anwendung, wenn eisen(II)-sulfatreiche Titansulfatlösungen, wie sie durch Aufschluß eisenreicher Ausgangsmaterialien wie Ilmenite erhalten werden, ohne vorausgehende Abtrennung von Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat hydrolysiert werden sollen.

Unter "freier  $\text{H}_2\text{SO}_4$ " wird in üblicher Weise die Schwefelsäure verstanden, die in der Titansulfatlösung nicht an Metallkationen außer Titan gebunden ist. Sie wird dadurch bestimmt, daß die Titansulfatlösung nach Zugabe von Bariumchlorid mit einer Natriumhydroxidlösung gegen Methylorange titriert wird.

Das Volumen der mit der alkalisch reagierenden Lösung zugefügten Wassermenge ist sehr gering, so daß bei der Vermischung der Teillösung mit dem Rest der Titansulfatlösung diese Titansulfatlösung nur unwesentlich verdünnt wird. Die Titansulfatlösung behält also eine für die Hydrolyse geeignete Zusammensetzung, und es ist deshalb nicht nötig, sie vor der Hydrolyse in einem solchen Ausmaß zu konzentrieren, wie das bei dem bekannten

Verfahren gemäß der US-PS Reissue 18 854 der Fall ist. Unter Umständen kann sogar auf eine Konzentrierung der Titansulfatlösung völlig verzichtet werden. Es werden somit erhebliche Eindampfkosten eingespart.

5 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der Einbau von Verunreinigungen wie z.B. Chrom und Vanadium in das Titandioxidhydrat im Vergleich zu den bekannten Verfahren, die Keime verwenden, welche durch Umsetzen von Titansulfatlösungen mit einer alkalisch reagierenden Substanz hergestellt werden, stark herabgesetzt, und die erhaltenen Titandioxidhydrate und die  
10 daraus hergestellten Pigmente weisen eine sehr gute Korngrößenverteilung auf. Deshalb besitzen die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Pigmente sehr gute optische Eigenschaften, die auch höchsten Anforderungen genügen.

Als alkalisch reagierende Lösung wird bevorzugt eine wässrige Lösung eines Hydroxids, Carbonats oder Bicarbonats von Natrium oder Kalium ver-  
15 wendet.

Die Menge der in der vorgelegten alkalisch reagierenden Lösung eingesetzten Verbindungen der Alkalimetalle bzw. von Ammoniak ist sehr gering. Bei Verwendung von Natriumhydroxid soll dessen Menge 0,5 bis 5 g NaOH je kg  $\text{TiO}_2$  in der Titansulfatlösung betragen. Beim Einsatz anderer Natriumverbindungen  
20 oder Verbindungen anderer Alkalimetalle oder von Ammoniak soll deren Menge so bemessen sein, daß sie zu der angegebenen NaOH-Menge stöchiometrisch äquivalent ist.

Bei der Zugabe des ersten Teils der Titansulfatlösung in die alkalisch reagierende Lösung fallen zunächst Titandioxidhydrat und weitere Oxidhydrate  
25 aus, die bei den pH-Werten, die zunächst im Gemisch herrschen, schwerlöslich sind. Diese anderen Oxidhydrate gehen während der weiteren Zugabe des ersten Teils der Titansulfatlösung infolge des Absinkens des pH-Wertes

wieder in Lösung. Es ist wesentlich, daß während dieser weiteren Zugabe des ersten Teils der Titansulfatlösung das zunächst ausgefallene Titan-  
dioxidhydrat vollständig wieder peptisiert wird. Diese Peptisation ist  
dadurch erkennbar, daß die zunächst trübe Mischung in der Vorlage wieder  
5 klar wird. Um das zu erreichen, darf das Volumen des ersten Teils der  
Titansulfatlösung eine gewisse Mindestgröße nicht unterschreiten. Die ge-  
eignete Menge kann leicht durch Laborversuche ermittelt werden. Im allge-  
meinen beträgt sie weniger als 1 % des Volumens der insgesamt eingesetzten  
Titansulfatlösung. Die ermittelte Mindestmenge sollte in der Praxis ge-  
10 wöhnlich etwas überschritten werden, damit bei der Vermischung der Teil-  
lösung mit dem Rest der Titansulfatlösung in Stufe c) des erfindungsge-  
mäßigen Verfahrens die kolloidale Verteilung der gebildeten Keimteilchen  
erhalten bleibt. Die praktisch einzusetzende Menge ist abhängig von der  
Art, in der beide Lösungen miteinander vermischt werden. Bei langsamer  
15 Vermischung beider Lösungen sollte das Volumen des ersten Teils der Ti-  
tansulfatlösung die erforderliche Mindestmenge stärker überschreiten als  
bei einer rascheren Vermischung beider Lösungen.

Der Anteil der Titansulfatlösung, der in Stufe b) des erfindungsgemäßen  
Verfahrens zu der alkalisch reagierenden Lösung zugegeben wird, beträgt  
20 mindestens 0,5 % der insgesamt eingesetzten Titansulfatlösung. Nach oben  
ist dieser Anteil nicht begrenzt, jedoch ist es aus folgenden Gründen  
nicht zweckmäßig, mit diesem Anteil über 2 % hinauszugehen:

Ein höherer Anteil würde ein größeres Gefäß für die Zugabe des ersten  
Teils der Titansulfatlösung in die alkalisch reagierende Lösung erfordern.  
25 Abgesehen von den Kosten, die durch das größere Gefäß bedingt sind, würde  
die vorgelegte alkalisch reagierende Lösung dieses Gefäß nur zu einem re-  
lativ kleinen Teil ausfüllen; dadurch würde die insbesondere für den Be-  
ginn der Zugabe des ersten Teils der Titansulfatlösung erforderliche inten-  
sive Rührung erschwert.

Wird der erste Teil der Titansulfatlösung durch Eindampfen auf eine höhere Konzentration gebracht, ehe er in die alkalisch reagierende Lösung zugegeben wird, dann muß das Eindampfen so erfolgen, daß eine Keimbildung vor seiner Zugabe in die Vorlage vermieden wird. Das Eindampfen wird deshalb zweckmäßigerweise unter vermindertem Druck bei  
5 niedrigen Temperaturen vorgenommen. Im allgemeinen kann hierbei ebenso verfahren werden wie bei der bekannten Konzentrierung einer Titansulfatlösung vor der Hydrolyse.

Für die Keimbildung während der Zugabe des ersten Teils der Titansulfatlösung in die alkalisch reagierende Lösung sind die Verhältnisse zu Beginn  
10 dieser Zugabe von entscheidender Bedeutung. So muß vor allem in der Anfangsphase die Lösung in der Vorlage gut gerührt werden. Ebenso ist in dieser Anfangsphase die Temperatur in der Vorlage von entscheidender Bedeutung.

Da diese Temperatur im wesentlichen durch die Temperatur der vorgelegten alkalisch reagierenden Lösung bestimmt wird, spielt hier die Temperatur der Titansulfatlösung keine entscheidende Rolle, so daß der erste Teil der Titansulfatlösung grundsätzlich mit einer beliebigen Temperatur zugegeben werden kann. In der Praxis empfiehlt es sich aber im allgemeinen,  
15 von einer Lösung mit erhöhter Temperatur, beispielsweise etwa 85 °C, auszugehen. Beim Einsatz von Lösungen mit sehr hoher Temperatur muß beachtet werden, daß im Gemisch zu Beginn der Keimbildung infolge der frei werdenden Neutralisationswärme eine Temperatursteigerung erfolgt. Zweckmäßigerweise sollte vermieden werden, daß das Gemisch bei der Zugabe des ersten Teils  
20 der Titansulfatlösung zum Sieden kommt.

Die Zugabe des ersten Teils der Titansulfatlösung soll ohne Unterbrechung mit einer geregelten Zulaufgeschwindigkeit erfolgen. Unter "Zulaufgeschwindigkeit" wird der Differentialquotient  $\frac{dv}{dt}$  des zugegebenen Volumens V der Titansulfatlösung nach der Zeit t verstanden. Beispielsweise kann die

- Titansulfatlösung durch ein oder mehrere Rohre zugegeben werden, wobei die Zulaufgeschwindigkeit durch den Rohrquerschnitt eingestellt wird. Die Zulaufgeschwindigkeit kann aber auch durch eingebaute Blenden in der Zugabevorrichtung geregelt werden. Es ist dabei nicht erforderlich, daß die
- 5 Zulaufgeschwindigkeit während der gesamten Dauer der Zugabe konstant bleibt. So kann beispielsweise ein Abfall der Zulaufgeschwindigkeit in Kauf genommen werden, der in der Praxis während des Einlaufens der Titansulfatlösung durch eine Blende dadurch entsteht, daß die Standhöhe der
- 10 wird, abnimmt. Im Falle, daß die Zulaufgeschwindigkeit sich im Verlauf der Zugabe des ersten Teils der Titansulfatlösung ändert, ist für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens der, gegebenenfalls durch Extrapolation ermittelte, Wert der Zulaufgeschwindigkeit zu Beginn der Zugabe des ersten Teils der Titansulfatlösung maßgebend.
- 15 Für die Herstellung eines guten Titandioxidhydrates ist es wichtig, daß die Anzahl der Keime, die bei der Zugabe des ersten Teils der Titansulfatlösung in die alkalisch reagierende Lösung in Stufe b) des erfindungsgemäßen Verfahrens gebildet werden, in der vorliegenden Anmeldung auch "Keimzahl" genannt, innerhalb bestimmter Grenzen liegt. Bei vorgegebener Temperatur
- 20 wird die Keimzahl einerseits durch die Menge der vorgelegten alkalisch reagierenden Substanz, andererseits durch die Geschwindigkeit bestimmt, mit der die Konzentrationen von Titan, Eisen und  $H^+$ -Ionen in der Vorlage zunehmen. Hierbei kommt es vor allem auf die Geschwindigkeit der Konzentrationsänderungen zu Beginn der Keimbildungsreaktion an. Als Maß hierfür
- 25 dient in der vorliegenden Anmeldung die "relative Zulaufgeschwindigkeit", mit der der erste Teil der Titansulfatlösung in die alkalisch reagierende Lösung zugegeben wird. Unter "relative Zulaufgeschwindigkeit" wird das Verhältnis der "Zulaufgeschwindigkeit" zu Beginn der Zugabe des ersten Teils der Titansulfatlösung zur  $TiO_2$ -Menge in der insgesamt eingesetzten Titansulfatlösung
- 30 verstanden, wobei die insgesamt eingesetzte Titansulfatlösung

die Summe aus dem ersten Teil der Titansulfatlösung und dem Rest der Titansulfatlösung darstellt, der mit der durch Zugabe des ersten Teils der Titansulfatlösung zur alkalisch reagierenden Lösung gebildeten Teillösung vermischt wird.

- 5 Die Bestimmung der Keimzahl kann nach verschiedenen Methoden erfolgen. Es hat sich als besonders zweckmäßig erwiesen, nach einem Verfahren vorzugehen, das in einem Aufsatz von H. Becker, E. Klein und H. Rechmann in "Farbe und Lack", 70. Jahrgang Nr. 10 (1964) Seiten 779 bis 787, insbesondere Abschnitt 2.2 "Wachstum der Hydratteilchen während der Hydrolyse" auf den Seiten 781 und 782, beschrieben ist. Die Keimzahl wird aus der Größe der Hydratteilchen ermittelt, die nach dem Vermischen der Teillösung mit dem Rest der Titansulfatlösung durch Wachstum der Keimteilchen entstanden sind. Hierzu werden während der Hydrolyse eine oder mehrere Proben entnommen und in ihnen die Hydratausbeute a und die große Achse der Hydratteilchen d gemessen. a, n und d sind wie folgt definiert:

$$a = \text{Ausbeute an Hydrat in \%} = \frac{\text{TiO}_2 \text{ in Form von Hydrat}}{\text{Gesamt-TiO}_2\text{-Gehalt}} \cdot 100$$

$$n = \text{relative Keimzahl} = \text{relative Hydratteilchenzahl} \\ = \text{const.} \cdot \frac{\text{Hydratteilchenzahl}}{\text{Gesamt-TiO}_2\text{-Gehalt}}$$

- 20 d = Große Achse der Hydratteilchen in  $\mu\text{m}$  (wobei die Hydratteilchen als Rotationsellipsoide angesehen werden, deren kleine Achse die Rotationsachse darstellt - siehe Abschnitt 2.1 der zitierten Arbeit).

Für die Bestimmung der relativen Keimzahl wird die aus Gleichung (1) der genannten Arbeit abgeleitete Beziehung  $n = \text{const.} \cdot \frac{a}{d^3}$  verwendet.

- 25 Hält man die übrigen Bedingungen für Keimbildung und Fällung konstant, dann durchläuft die relative Keimzahl in Abhängigkeit von der relativen Zulaufgeschwindigkeit ein Maximum. In der Abbildung wird schematisch eine entsprechende Kurve gezeigt, in der auf der Abszisse die relative Zulaufgeschwindigkeit z und auf der Ordinate die relative Keimzahl n aufgetragen ist.



Bei niedrigen relativen Zulaufgeschwindigkeiten unterbleibt die angestrebte Peptisation des zunächst ausgefällten Titandioxidhydrates. Die Mischung in der Vorlage wird nicht mehr klar, sondern bleibt trübe, und man erhält mit der so hergestellten Teillösung kein gutes Pigment. Wird  
5 die relative Zulaufgeschwindigkeit erhöht, dann steigt die relative Keimzahl zunächst an, durchschreitet ein breites Maximum ( $n_{\max}$ ) und fällt bei sehr hohen relativen Zulaufgeschwindigkeiten wieder ab. Gleichzeitig tritt zunehmend eine Peptisation des zunächst ausgefallenen Titandioxidhydrats ein. Diese ist bereits vor Erreichen des Maximums vollständig  
10 und bleibt auch bei höheren relativen Zulaufgeschwindigkeiten jenseits des Maximums vollständig.

Bei der technischen Ausführung der Erfindung wird dieses Verhalten der Keimbildung zunutze gemacht. Es wird einerseits eine relative Zulaufgeschwindigkeit angestrebt, bei der eine möglichst hohe Keimzahl erhalten  
15 wird, da in diesem Fall der Einsatz von alkalisch reagierender Substanz und Wasser in der Vorlageflüssigkeit am niedrigsten gehalten werden kann. Andererseits muß eine unvollständige Peptisation vermieden werden, da sie zu einer Verschlechterung der Pigmentqualität führt. Erfindungsgemäß wird als optimale relative Zulaufgeschwindigkeit  $z_{\text{op}}$  der Abszissenwert  
20 für die relative Zulaufgeschwindigkeit  $z$  definiert, bei der die relative Keimzahl  $n$  gerade auf das 0,95fache der maximal erreichbaren relativen Keimzahl  $n_{\max}$  abgefallen ist, wenn man vom Maximum der in der Abbildung gezeigten Kurve in Richtung höherer relativer Zulaufgeschwindigkeiten fort-  
25 schreitet. Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung angewandten relativen Zulaufgeschwindigkeiten sollen zwischen der Hälfte und dem Dreifachen der optimalen relativen Zulaufgeschwindigkeit betragen. Diese Bedingungen sind ebenfalls in der Abbildung eingetragen.

Die optimale relative Zulaufgeschwindigkeit ist abhängig von den übrigen Bedingungen der Keimherstellung, wie der Menge an vorgelegter alkalisch reagierender Lösung und deren Gehalt an alkalisch reagierender Substanz, der analytischen Zusammensetzung der zugegebenen Titansulfatlösung und der Temperatur der alkalisch reagierenden Lösung und der Titansulfatlösung. Sie muß deshalb für den konkreten Fall der genannten Bedingungen experimentell ermittelt werden, was aber auf Grund der angeführten Literaturstelle von Becker, Klein und Rechmann und der weiter unten in den Beispielen 3 und 4 näher beschriebenen Arbeitsweise ohne erfinderischen Aufwand für jeden konkreten Fall möglich ist. Es werden hierzu einige Laborversuche durchgeführt, bei denen bis auf die relative Zulaufgeschwindigkeit alle Bedingungen den Bedingungen im vorgesehenen Produktionsverfahren entsprechen, die relative Zulaufgeschwindigkeit dagegen variiert wird. Hierbei wird vorzugsweise während der Zugabe des ersten Teils der Titansulfatlösung die Zulaufgeschwindigkeit konstant gehalten, was im Labor keine Schwierigkeiten bereitet. Mit den dabei erhaltenen Werten für die relative Keimzahl  $n$  in Abhängigkeit von der relativen Zulaufgeschwindigkeit  $z$  wird eine Kurve ermittelt, die vorzugsweise aus Zweckmäßigkeitsgründen so gezeichnet wird, daß die relative Zulaufgeschwindigkeit auf einer logarithmisch geteilten Abszisse aufgetragen wird. Anhand dieser Kurve kann, wie beispielsweise in der Abbildung gezeigt wird, die optimale relative Zulaufgeschwindigkeit  $z_{op}$  leicht ermittelt werden. Ist einmal die optimale relative Zulaufgeschwindigkeit auf diese Weise festgelegt worden, dann kann bei Einhaltung der vorgegebenen Bedingungen die Tioxidherstellung nach der vorliegenden Erfindung unter Einhaltung der durch die gefundene optimale relative Zulaufgeschwindigkeit festgelegten Grenzen für die relative Zulaufgeschwindigkeit des ersten Teils der Titansulfatlösung in beliebigem Ausmaß durchgeführt werden. Der Aufwand der Ermittlung der geeigneten Keimherstellungsbedingungen besteht also nur einmal bei der Planung eines vorgesehenen Produktionsverfahrens.

- Die Keimzahlbestimmung kann auch nach anderen Methoden erfolgen, z.B. durch die Ermittlung der Hydrolysegeschwindigkeit. Hinweise für die Bestimmung der relativen Keimzahl aus der Hydrolysegeschwindigkeit befinden sich in Abschnitt 2.4 der genannten Literaturstelle von Becker, Klein und Rechmann. Auch in solchen Fällen wird eine Kurve wie in der
- 5 Abbildung erhalten und kann die optimale relative Zulaufgeschwindigkeit anhand dieser Kurve ermittelt und die relative Zulaufgeschwindigkeit des ersten Teils der Titansulfatlösung in den angegebenen Grenzen eingestellt werden.
- 10 Die Vermischung der in Stufe b) des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen Teillösung mit dem Rest der Titansulfatlösung in Stufe c) des erfindungsgemäßen Verfahrens soll unmittelbar nach Bildung der Teillösung erfolgen, ohne daß diese Teillösung und der Rest der Titansulfatlösung zu lange bei höheren Temperaturen gehalten werden. Die Vermischung beider Lösungen kann
- 15 in beliebiger Weise erfolgen.

- Die Hydrolyse gemäß Stufe d) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt in an sich bekannter Weise, wobei die Erhitzungsdauer, die Temperatur und sonstige Bedingungen in weiten Grenzen variiert werden können. Beispielsweise wird das Gemisch indirekt oder direkt bis zum Siedepunkt erhitzt
- 20 und eine Zeitlang bei der Siedetemperatur oder unmittelbar darunter gehalten, bis die Hydrolyse beendet ist. Durch geeignete zusätzliche Maßnahmen kann ferner dafür gesorgt werden, daß die Filtrierbarkeit des ausgefallenen Titandioxidhydrats verbessert wird.

- Das erhaltene Titandioxidhydrat wird in an sich bekannter Weise abgetrennt, gewaschen, gebleicht und, gegebenenfalls nach Zugabe geeigneter Zusätze, unter Bildung von Rutil- oder Anatas-Pigmenten geglüht.
- 25

Durch folgende Beispiele wird die Erfindung näher erläutert.

- In den eingesetzten Titansulfatlösungen wurde die "freie Schwefelsäure" ("freie  $H_2SO_4$ ") dadurch bestimmt, daß die Titansulfatlösung nach Zugabe von Bariumchlorid mit einer Natriumhydroxidlösung gegen
- 5 Methylorange titriert wurde.

Für die Beurteilung der in den Beispielen erhaltenen Pigmente wurden folgende Eigenschaften getestet:

Relatives Streuvermögen (s) im Graupastenverfahren gemäß DIN 53 165  
Die Pigmentvolumenkonzentration betrug 17 %.

- 10 Helligkeit (h) und Farbstich (f) im Purton-System (Weißsystem) gemäß DIN 55 983

Die Messung erfolgte im lufttrocknenden System.

Gehalt an Fe, Cr und V

Die Bestimmung erfolgte mittels Spektralanalyse.

- 15 Die Bestimmung der optischen Eigenschaften erfolgte mit einem elektrischen Remissionsphotometer unter Verwendung eines Gelbfilters, eines Grünfilters und eines Blaufilters. Zur Bestimmung des Streuvermögens (s) und der Helligkeit (h) wurde die Messung unter Verwendung des Grünfilters vorgenommen. Zur Bestimmung des Farbstiches (f)
- 20 wurde die Probe auch mit dem Blaufilter und dem Gelbfilter gemessen; der Farbstich (f) ergab sich aus der Differenz zwischen dem mit dem Blaufilter und dem mit dem Gelbfilter gemessenen Wert. Größere Werte dieser Differenz zeigten einen besseren Farbstich an.

Die Testergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

- 25 Beispiel 1 (Stand der Technik gemäß US-PS Reissue 18 854)

Es wurde von einer durch Aufschluß von Ilmenit hergestellten Titansulfatlösung ausgegangen, die folgende Zusammensetzung aufwies:

	Titangehalt	163 g/l $\text{TiO}_2$
	Gewichtsverhältnis freie $\text{H}_2\text{SO}_4$ zu $\text{TiO}_2$	2,0
	Gewichtsverhältnis Fe zu $\text{TiO}_2$	0,3
5	Gehalt an dreiwertigem Titan (ausgedrückt als $\text{TiO}_2$ )	1,2 g/l

Diese Lösung wurde durch Eindampfen unter vermindertem Druck bis auf einen Titangehalt von 250 g/l  $\text{TiO}_2$  konzentriert.

10 In einem Rührkolben wurden 500 cm<sup>3</sup> Wasser auf 96 °C aufgeheizt und 2 Liter der konzentrierten Lösung, die ebenfalls auf 96 °C aufgeheizt worden war, unter guter Rührung innerhalb von 16 Minuten zulaufen gelassen. Die erhaltene Mischung, die einen Titangehalt von 200 g/l  $\text{TiO}_2$  aufwies, wurde in 20 Minuten bis zum Siedepunkt aufgeheizt und 20 Minuten gekocht. Danach wurden, zwecks Verbesserung der Filtrierbarkeit, Heizung und Rührung für eine halbe Stunde unterbrochen. Anschließend wurde die Suspension erneut bis zum Siedepunkt erhitzt. 15 40 Minuten nach dem Erreichen des Siedepunktes wurde damit begonnen, die Suspension im Verlauf von 1 Stunde auf 180 g/l  $\text{TiO}_2$  zu verdünnen. Nach einer Gesamtkochzeit (vor und nach der Unterbrechung des Rühr- und Heizvorganges) von 3,5 Stunden wurde die Suspension durch Zusatz von kaltem Wasser auf 165 g/l  $\text{TiO}_2$  verdünnt. Es wurde eine Ausbeute an gefälltem 20 Titandioxidhydrat von 96,9 % erzielt.

Das Titandioxidhydrat wurde in bekannter Weise durch Filtrieren abgetrennt, gewaschen und gebleicht und während des Bleichens mit 2,5 % (bezogen auf  $\text{TiO}_2$ ) eines Rutil sols versetzt. Nach erneutem Filtrieren und Waschen wurde zum Titandioxidhydrat eine wässrige Lösung von  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  in einer Menge 25 von 0,18 %  $\text{K}_2\text{O}$  und 0,10 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  (bezogen auf  $\text{TiO}_2$ ) zugemischt; das Gemisch wurde bei 120 °C getrocknet und 2 Stunden bei 900 °C geglüht und anschließend auf einer Mörsermühle gemahlen.

Beispiel 2 (Keinherstellung gemäß DE-OS 24 35 955)

Aus derselben unkonzentrierten Ausgangslösung wie in Beispiel 1 wurde in folgender Weise ein Keim hergestellt:

- 5 In einem mit einem Rührer versehenen Gefäß wurde 1 Liter Wasser mit einer Temperatur von 60 °C vorgelegt. In dieses Wasser ließ man unter Rühren innerhalb von 15 Minuten gleichzeitig 1 Liter der Titansulfatlösung, die eine Temperatur von 60 °C besaß, und 1 Liter Kaliumhydroxid-  
10 lösung von Raumtemperatur mit einem Gehalt von 160 g/l  $K_2O$  zulaufen. Es wurde so gearbeitet, daß während der gesamten Mischzeit in der Vorlage ein konstanter pH-Wert von 2,8 eingehalten wurde. Die Temperatur wurde dabei auf 60 °C gehalten. Nach dem Mischen wurde das Gemisch 4 Stunden bei 60 °C gereift. Der so erhaltene Keim war eine Suspension von geflocktem Titandioxidhydrat mit einer Konzentration von etwa 50 g/l  $TiO_2$ .  
15 Die Suspension wurde durch Sedimentieren und Abdekantieren der überstehenden klaren Lösung auf eine Konzentration von 100 g/l  $TiO_2$  gebracht.

- Zur Fällung wurde die Ausgangslösung durch Eindampfen unter vermindertem Druck auf 200 g/l  $TiO_2$  konzentriert. 2 Liter dieser konzentrierten Titansulfatlösung wurden mit 8 cm<sup>3</sup> des Keims versetzt und mit einer Geschwindigkeit von 1 K/min bis zum Siedepunkt erhitzt. Nach Erreichen des Siedepunktes wurde in gleicher Weise weiterverfahren wie in Beispiel 1. Die  
20 Titandioxidhydratausbeute betrug 97,0 %.

Das erhaltene Titandioxidhydrat wurde wie in Beispiel 1 zum Pigment aufgearbeitet.

- 25 In den folgenden Beispielen 3 und 4 wurde gemäß der vorliegenden Erfindung im Laboratoriumsmaßstab gearbeitet. Um hier ein Arbeiten mit sehr kleinen Gefäßen zu umgehen, wurde das Zehnfache der jeweils benötigten Teillösung hergestellt und von dieser Menge nur ein Zehntel weiterverwendet. Arbeitet man im Produktionsmaßstab, dann wird natürlich nur die tatsächlich benötigte Menge an Teillösung hergestellt.

### Beispiel 3

Es wurde von derselben Titansulfatlösung wie in den Beispielen 1 und 2 ausgegangen, wobei diese Titansulfatlösung durch Eindampfen unter vermindertem Druck bis auf 200 g/l  $\text{TiO}_2$  konzentriert wurde.

- 5 Zur Ermittlung der optimalen relativen Zulaufgeschwindigkeit wurden acht Fällungen unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

10 In einem Rührkolben wurden 100 cm<sup>3</sup> einer wässrigen Lösung, die 9,4 g NaOH enthielt, vorgelegt und auf 90 °C aufgeheizt. Zu dieser Lösung wurden 280 cm<sup>3</sup> der auf 85 °C erhitzten auf 200 g/l  $\text{TiO}_2$  konzentrierten Titansulfatlösung mit konstanter Geschwindigkeit zulaufen gelassen. Die Zulaufdauer wurde zwischen 1 Minute und 20 Minuten variiert. Unmittelbar nach Beendigung des Zulaufens wurde damit begonnen, 10 % (38 cm<sup>3</sup>) der auf diese Weise erhaltenen Teillösung in 1972 cm<sup>3</sup> der auf 85 °C vorgewärmten auf 200 g/l  $\text{TiO}_2$  konzentrierten Titansulfatlösung einlaufen zu lassen. Die unter Rühren durchgeführte Mischung der beiden Lösungen dauerte 1 bis 2 Minuten. Anschließend wurde das erhaltene Gemisch mit einer Geschwindigkeit von 1 K/min bis zum Siedepunkt aufgeheizt. Nach Erreichen des Siedepunktes wurde in gleicher Weise weiterverfahren wie in Beispiel 1. Unmittelbar nachdem das Gemisch nach der Unterbrechung des Rühr- und Heizvorganges wieder bis zum Siedepunkt erhitzt worden war, wurde aus der Suspension eine Probe entnommen und in dieser Probe in der oben beschriebenen Weise die Ausbeute und die Teilchengröße des gebildeten Titandioxidhydrates bestimmt, wobei im einzelnen wie in den Abschnitten 1.3 und 1.4 des angeführten Aufsatzes von Becker, Klein und Rechmann verfahren wurde. Man erhielt die in Tabelle 1 aufgeführten Werte:

15

20

25

Tabelle 1

Zulaufzeit (min)	Zulaufgeschw. (m <sup>3</sup> /min)	relative Zulaufgeschw. $\left(\frac{\text{m}^3}{\text{min} \cdot \text{t TiO}_2}\right)$ x)	Aussehen der Teillösung xx)	Ausbeute a ( % )	Teilchen- durchmesser ( μm )	relative Keimzahl xxx)
1	280 · 10 <sup>-6</sup>	0,700	kl	50,3	0,0506	388
2	140 · 10 <sup>-6</sup>	0,350	kl	54,2	0,042	732
3	93,3 · 10 <sup>-6</sup>	0,233	kl	58,9	0,0398	934
4	70 · 10 <sup>-6</sup>	0,175	kl	62,3	0,0388	1067
6	46,7 · 10 <sup>-6</sup>	0,117	kl	64,8	0,0385	1136
9	31,1 · 10 <sup>-6</sup>	0,078	kl	63,5	0,0378	1176
13	21,5 · 10 <sup>-6</sup>	0,054	ltr	64,2	0,0383	1143
20	14 · 10 <sup>-6</sup>	0,035	tr	61,0	0,0386	1061

x) die insgesamt eingesetzte Titansulfatlösung enthielt 400 g TiO<sub>2</sub>

xx) kl = klar ltr = leicht trübe tr = trübe

xxx) berechnet nach:  $n = \text{const.} \cdot \frac{a}{d^3}$

15 a in % (vgl. Seite 12 Zeile 16)

d in μm

const. = 10<sup>-3</sup>

3439217



Wurde die relative Keimzahl gegen die relative Zulaufgeschwindigkeit wie in der Abbildung aufgetragen, dann erhielt man eine Kurve, aus der für die optimale relative Zulaufgeschwindigkeit (beim 0,95fachen des Maximalwertes für die relative Keimzahl in Richtung höherer Werte für die relative Zulaufgeschwindigkeit) ein Wert von  $0,132 \frac{\text{m}^3}{\text{min.t TiO}_2}$  folgte. Diesem Wert entsprach, bei gleicher Menge des ersten Teils der Titansulfatlösung, eine Zulaufzeit von 5,28 Minuten. Aufgrund dieses für die optimale relative Zulaufgeschwindigkeit ermittelten Wertes konnte nun für die Pigmentherstellung die relative Zulaufgeschwindigkeit zwischen den Grenzen  $\frac{1}{2} \cdot 0,132 = 0,066 \frac{\text{m}^3}{\text{min.t TiO}_2}$  und  $3 \cdot 0,132 = 0,397 \frac{\text{m}^3}{\text{min.t TiO}_2}$  gewählt werden. Die entsprechenden Grenzen für die Zulaufzeit betrugen bei Anwendung gleicher Mengen des ersten Teils der Titansulfatlösung 10,57 und 1,76 Minuten. Bei Anwendung anderer Mengen des ersten Teils der Titansulfatlösung gelten natürlich andere Grenzen für die Zulaufzeit, die anhand der angegebenen Grenzen für die relative Zulaufgeschwindigkeit ermittelt werden können.

Zur Herstellung eines Pigmentes wurde eine weitere Fällung unter den oben genannten Bedingungen durchgeführt, bei der eine Zulaufzeit von 5,3 Minuten gewählt und die Fällung wie in Beispiel 1 bis zum Ende durchgeführt wurde. Die Ausbeute an Titandioxidhydrat betrug 96,9 %. Das erhaltene Titandioxidhydrat wurde wie in Beispiel 1 zum Pigment aufgearbeitet.

#### Beispiel 4

Es wurde von einer durch Aufschluß einer titanhaltigen Schlacke hergestellten Titansulfatlösung ausgegangen, die folgende Zusammensetzung aufwies:

	Titangehalt:	210 g/l $\text{TiO}_2$
	Gewichtsverhältnis freie $\text{H}_2\text{SO}_4$ zu $\text{TiO}_2$	1,95
	Gewichtsverhältnis Fe zu $\text{TiO}_2$	0,15
5	Gehalt an dreiwertigem Titan (ausgedrückt als $\text{TiO}_2$ )	1,5 g/l

Zur Ermittlung der optimalen relativen Zulaufgeschwindigkeit wurden sieben Fällungen unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

- In einem Rührkolben wurden 100 cm<sup>3</sup> einer wässrigen Lösung, die 7,6 g NaOH enthielt, vorgelegt und auf 90 °C aufgeheizt. Zu dieser Lösung wurden 280 cm<sup>3</sup> der auf 85 °C erhitzten Titansulfatlösung mit konstanter Geschwindigkeit zulaufen gelassen. Die Zulaufdauer wurde zwischen 2 und 20 Minuten variiert. Unmittelbar nach Beendigung des Zulaufens wurde damit begonnen, 10 % der erhaltenen Teillösung (38 cm<sup>3</sup>) in 1972 cm<sup>3</sup> der auf 85 °C erhitzten Titansulfatlösung einlaufen zu lassen. Die unter Rühren durchgeführte Mischung der beiden Lösungen dauerte 1 bis 2 Minuten. Anschließend wurde das Gemisch mit einer Geschwindigkeit von 1 K/min zum Siedepunkt aufgeheizt. Nach Erreichen des Siedepunktes wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 verfahren und ebenso wie in Beispiel 3 an dem Zeitpunkt, an dem das Gemisch nach der Unterbrechung des Rühr- und Heizvorganges wieder den Siedepunkt erreicht hatte, aus dem Gemisch eine Probe entnommen und wie in Beispiel 3 ausgewertet.

Die ermittelten Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Zulaufzeit (min)	Zulaufgeschw. (m <sup>3</sup> /min)	relative Zulaufgeschw. ( $\frac{m^3}{min \cdot t \cdot TiO_2}$ )	Aussehen der Teillösung xx)	Ausbeute a ( % )	Teilchen- durchmesser ( $\mu m$ )	relative Keimzahl xxx)
2	140 $\cdot 10^{-6}$	0,333	kl	58,6	0,0489	501
3	93,3 $\cdot 10^{-6}$	0,222	kl	67,7	0,0457	710
4	70 $\cdot 10^{-6}$	0,167	kl	71,1	0,0433	876
6	46,7 $\cdot 10^{-6}$	0,111	kl	73,2	0,0414	1031
9	31,1 $\cdot 10^{-6}$	0,074	kl	74,7	0,0414	1052
13	21,5 $\cdot 10^{-6}$	0,051	ltr	76,0	0,0417	1048
20	14 $\cdot 10^{-6}$	0,033	tr	75,8	0,0426	981

x) die insgesamt eingesetzte Titansulfatlösung enthielt 420 g TiO<sub>2</sub>

xx) ) siehe Erläuterungen zur Tabelle 1  
xxx) )

- 23 -  
26

3439217

Eine Auswertung dieser Tabelle analog zu Beispiel 3 ergab für die optimale relative Zulaufgeschwindigkeit einen Wert von  $0,112 \frac{\text{m}^3}{\text{min} \cdot \text{t TiO}_2}$  und damit eine entsprechende Zulaufzeit von 5,96 Minuten.

- Aufgrund dieses Wertes für die optimale relative Zulaufgeschwindigkeit
- 5 konnte für die Pigmentherstellung die relative Zulaufgeschwindigkeit zwischen den Grenzen  $\frac{1}{2} \cdot 0,112 = 0,056 \frac{\text{m}^3}{\text{min} \cdot \text{t TiO}_2}$  und  $3 \cdot 0,112 = 0,336 \frac{\text{m}^3}{\text{min} \cdot \text{t TiO}_2}$  gewählt werden. Die entsprechenden Grenzen für die Zulaufzeit betrugen - bei Anwendung gleicher Mengen des ersten Teils der
- 10 Titansulfatlösung - 11,9 und 1,99 Minuten. Auch hier müssen bei der Anwendung anderer Mengen des ersten Teils der Titansulfatlösung andere Grenzen für die Zulaufzeit eingehalten werden, die anhand der angegebenen Grenzen für die relative Zulaufgeschwindigkeit ermittelt werden können.

- Zur Herstellung eines Pigmentes wurde eine weitere Fällung unter den oben genannten Bedingungen durchgeführt, bei der eine Zulaufzeit von 6 Minuten
- 15 gewählt und die Fällung wie in Beispiel 1 bis zum Ende durchgeführt wurde. Die Ausbeute an Titandioxidhydrat betrug 97,2 %. Das erhaltene Titandioxidhydrat wurde wie in Beispiel 1 zum Pigment aufgearbeitet.

### Tabelle 3

Testergebnisse für die in den Beispielen hergestellten Pigmente

20	Beispiel	$s^x)$ (%)	$h^x)$ (%)	$f^x)$	Verunreinigungen (ppm)		
					Fe	Cr	V
	1 (Vergleich)	100,9	93,8	-5,8	10	2,2	6,0
	2 (Vergleich)	100,0	92,9	-6,4	35	3,9	10,1
	3 (Erfindung)	103,3	93,8	-5,8	9	2,0	6,1
	4 (Erfindung)	108,2	93,6	-6,1	11	2,1	6,2

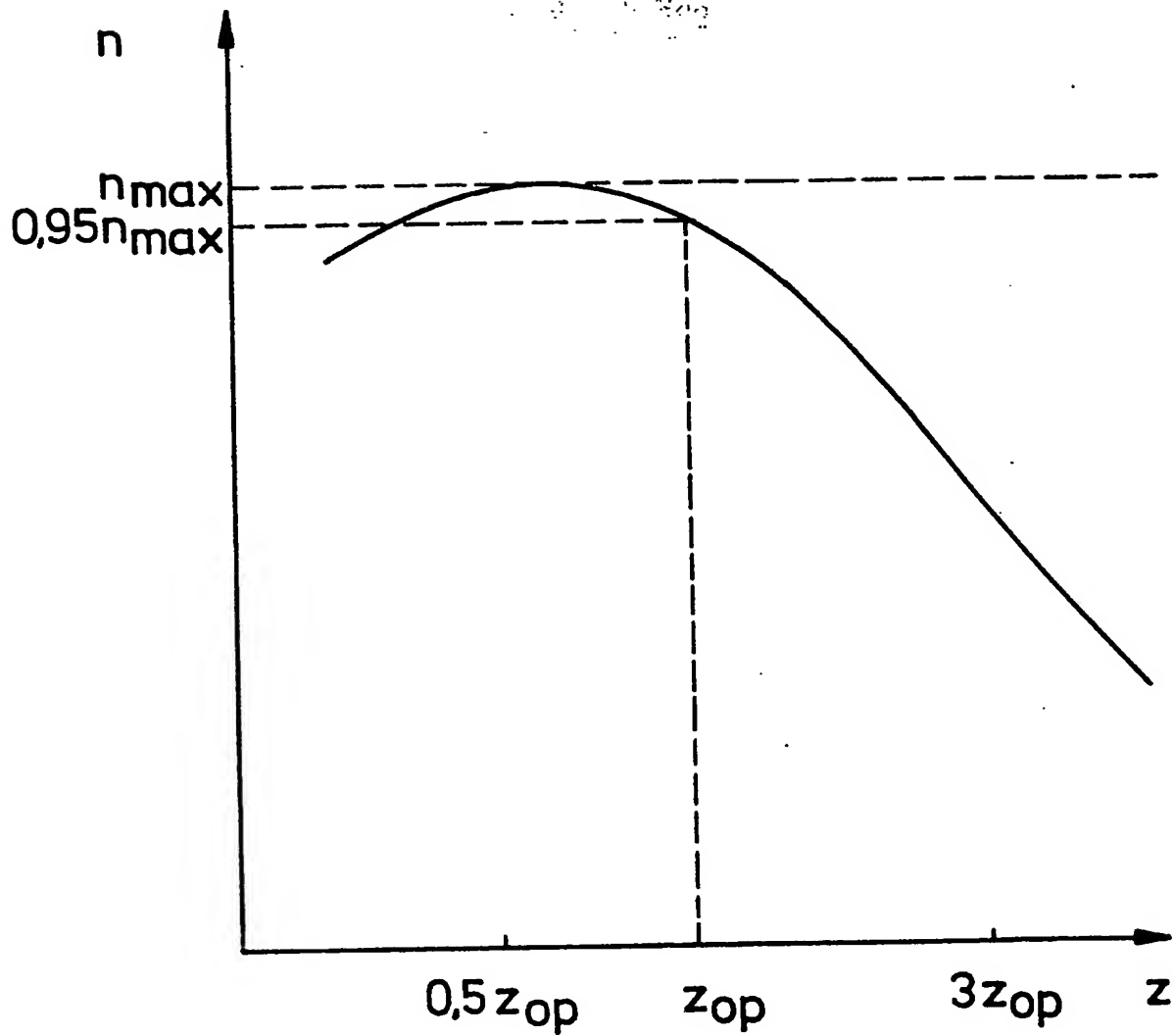
- 25 x) s = Relatives Streuvermögen im Graupastenverfahren  
h = Helligkeit im Purton-System (Weißsystem)  
f = Farbstich im Purton-System (Weißsystem).

Aus Tabelle 3 geht hervor, daß man nach dem Verfahren der Erfindung (Beispiele 3 und 4) Pigmente mit einem besseren Streuvermögen erhält als mit den bekannten Verfahren (Beispiele 1 und 2). Hinsichtlich der anderen gemessenen Eigenschaften waren die erfindungsgemäßen Pigmente dem Pigment ebenbürtig, das gemäß der US-PS Reissue 18 854 erhalten wurde (Beispiel 1) und deutlich besser als das mit einem gemäß DE-OS 24 35 955 hergestellten Keim erhaltene Pigment (Beispiel 2). Die erfindungsgemäßen Pigmente hatten dabei gegenüber dem gemäß Beispiel 1 hergestellten Pigment den Vorteil, daß die für die Keimbildung verwendete Wassermenge sehr gering war und es deshalb hier nicht erforderlich war, die Titansulfatlösung vor der Hydrolyse in einem solchen Maße zu konzentrieren wie bei dem Verfahren gemäß der US-PS Reissue 18 854, um bei der Hydrolyse zu vergleichbaren Verhältnissen zu kommen.

- 29 -

Nummer:  
Int. Cl.4:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

34 39 217  
C 01 G 23/053  
26. Oktober 1984  
30. April 1986



TG 120 Patentanmeldung der KRONOS TITAN-GMBH, Leverkusen  
vom 22. Oktober 1984

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**